

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-211691

(43) 公開日 平成4年(1992) 8月3日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 F 3/06		6742-4H		
G 0 3 G 9/097		7144-2H	G 0 3 G 9/08	3 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平3-42164

(22) 出願日 平成3年(1991) 3月8日

(31) 優先権主張番号 特願平2-169757

(32) 優先日 平2(1990) 6月29日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005315

保土谷化学工業株式会社

東京都港区虎ノ門1丁目4番2号

(72) 発明者 安西 光利

東京都北区神谷三丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社中央研究所東京分室内

(72) 発明者 阿久沢 昇

東京都北区神谷三丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社中央研究所東京分室内

(72) 発明者 松浦 裕司

東京都北区神谷三丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社中央研究所東京分室内

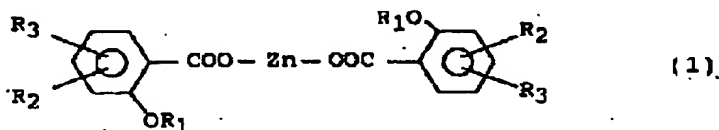
(74) 代理人 弁理士 尾股 行雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 安息香酸亜鉛塩化合物およびこれを用いた電子写真用トナー

(57) 【要約】

【構成】 下記一般式



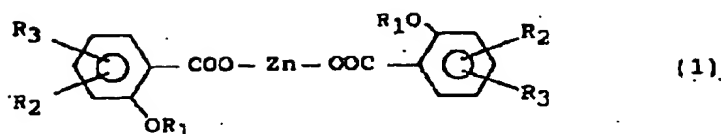
で表される安息香酸亜鉛塩化合物。式中、R<sub>1</sub> はアルキル基またはアラルキル基を表わし、R<sub>2</sub> と R<sub>3</sub> はそれぞれ独立にアルキル基、アラルキル基、アリアル基、アルコキシ基、アシル基、置換基を有しても良いアミノ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表わす。

一般式 (1) を電荷制御剤として含有せしめた電子写真用トナー。

【効果】 一般式 (1) の化合物は無色で安定性の高い化合物であり、電子写真用トナーのバインダー樹脂との分散性が良好で、トナーに良好な帯電特性を付与することができるため、電子写真用トナーの電荷制御剤として有用である。この化合物を電荷制御剤として添加した電子写真用トナーは、高画質の画像を常に安定して与えることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式



(式中、R<sub>1</sub> はアルキル基またはアラルキル基を表わし、R<sub>2</sub> と R<sub>3</sub> はそれぞれ独立にアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基、置換基を有しても良いアミノ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表わす。) で表わされる安息香酸亜鉛塩化合物。

【請求項2】請求項1に記載の一般式(1)で表わされる安息香酸亜鉛塩化合物を電荷制御剤として含有せしめたことを特徴とする電子写真用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真、静電記録などにおいて静電潜像を現像するために用いられる電子写真用トナーの電荷制御剤として有用な化合物及びこの化合物を含有した電子写真用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】電子写真方式による画像形成プロセスでは、セレン、セレン合金、碲化カドミウム、アモルファスシリコン等の無機感光体や、電荷発生剤と電荷輸送剤とを用いた有機感光体に静電潜像を形成し、これをトナーにより現像、紙やプラスチックフィルムに転写、定着して可視画像を得る。感光体には、その構成により正帯電性と負帯電性があり、露光により印字部を静電潜像として残す場合は逆符号帯電性トナーにより現像し、一方、印字部を除電して反転現像を行なう場合は同符号帯電性トナーにより現像する。

【0003】トナーはバインダー樹脂と着色剤及びその他添加剤により構成されるが、望ましい摩擦帯電特性(帯電速度、帯電レベル、帯電安定性等)や経時安定性、環境安定性を付与するため、一般に電荷制御剤が添加される。この電荷制御剤によりトナーの特性は大きく影響を受ける。正帯電性感光体を用いて逆符号帯電性トナーで現像する場合、及び負帯電性感光体を用いて反転現像する場合には負帯電性トナーが使用され、この場合には負帯電性電荷制御剤が添加されている。

\*【0004】更にカラートナーの場合においては、色相に影響を与えない淡色、望ましくは無色の電荷制御剤が必要である。これら淡色あるいは無色の電荷制御剤としては、例えば、特公昭55-42752、特開昭61-69073、特開昭61-221756等に記載されたヒドロキシ安息香酸誘導体の金属錯塩化合物、特開昭57-111541に記載された芳香族ジカルボン酸金属塩化合物、特開昭61-141453、特開昭62-94856等に記載されたアントラニル酸誘導体の金属錯塩化合物、米国特許4767688、特開平1-306861等に記載された有機ホウ素化合物、及び特開昭61-3149に記載されたピフェノール化合物等がある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの電荷制御剤は環境問題の懸念されるクロム化合物であったり、完全に無色になり得ない物質であったり、又は、帯電付与効果が低い、逆帯電トナーが多い、あるいは分散性や化合物の安定性に乏しい等の欠点があり、電荷制御剤として満足する性能を有するものはなかった。

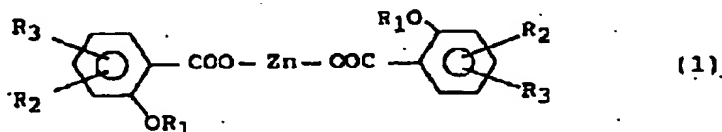
【0006】そこで本発明の目的は、無色でかつ化合物としての安定性が高く、電子写真用トナーの電荷制御剤として有用な安息香酸亜鉛塩化合物を提供すること、さらには、バインダー樹脂に対する分散性が良好な上記安息香酸亜鉛塩化合物を電荷制御剤として含有させた、摩擦による帯電特性が良好で高画質の画像を常に安定して与える電子写真用トナーを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、バインダー樹脂との分散性が良好でトナーに良好な帯電特性を付与することができる無色の安定な化合物を見出し、これを電荷制御剤として使用することにより優れた電子写真用トナーが得られることを見出した結果、本発明を完成させるに至った。

【0008】すなわち、本発明は下記一般式

【0009】



【0010】(式中、R<sub>1</sub> はアルキル基又はアラルキル基を表わし、R<sub>2</sub> と R<sub>3</sub> はそれぞれ独立にアルキル基、アラルキル基、アリール基、アルコキシ基、アシル基、

置換基を有しても良いアミノ基、ニトロ基またはハロゲン原子を表わす。) で表わされる安息香酸亜鉛塩化合物である。

3

【0011】さらに本発明の電子写真用トナーは、上記一般式(1)で表される安息香酸亜鉛塩化合物を電荷制御剤として含有せしめたことを特徴とするものである。

【0012】本発明の電子写真用トナーは、基本的にはバインダー樹脂と着色剤と一般式(1)に示す安息香酸亜鉛塩化合物からなる電荷制御剤とから構成される。電子写真用トナーを製造する方法としては、これらの混合物を加熱混合装置によりバインダー樹脂の熔融下、混練し、冷却後、粗粉砕、微粉砕、分級して得る方法、これらの混合物を溶媒に溶解し、噴霧により微粒化、乾燥し、分級して得る方法、さらには、懸濁させたモノマー粒子中に着色剤や一般式(1)で示す化合物を分散させ、重合法により得る方法等がある。

【0013】バインダー樹脂としては、ポリスチレン、スチレン-メタクリル酸エステル共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリル樹脂、スチレン-マイレン酸共重合体、オレフィン樹脂、ポリエステル、エポキシ樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリビニルブチラール等を単独又は、混合して使用することができる。

【0014】又、着色剤としては、黒色トナー用には一般的にカーボンブラックが使用されており、カラートナー用には次のような着色剤が使用できる。イエロー着色剤としては、CIピグメントイエロー1、CIピグメントイエロー5、CIピグメントイエロー12、CIピグメントイエロー17等のアゾ系有機顔料や黄土のような無機顔料又はCIソルベントイエロー2、CIソルベントイエロー6、CIソルベントイエロー14、CIソルベントイエロー19等の油性染料等、マゼンタ着色剤としては、CIピグメントレッド57、CIピグメントレッド57:1等のアゾ顔料、CIピグメントバイオレット1、CIピグメントレッド81等のキサンテン顔料、CIピグメントレッド87、CIパットレッド1、CIピグメントバイオレット38等のチオインジゴ顔料又はCIソルベントレッド19、CIソルベントレッド49、CIソルベントレッド52等の油性染料等、シアン着色剤としては、CIピグメントブルー1等のトリフェニルメタン顔料、CIピグメントブルー15、CIピグメントブルー17等のフタロシアニン顔料又はCIソルベントブルー25、CIソルベントブルー40、CIソルベントブルー70等の油性染料等、それぞれ公知の着色剤を使用することができる。

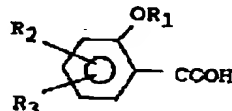
【0015】電荷制御剤として使用できる本発明にかかる一般式(1)の安息香酸亜鉛塩化合物としては、5-メチル-2-エトキシ安息香酸亜鉛、5-tert-ブチル-2-メトキシ安息香酸亜鉛、3,5-ジメチル-2-メトキシ安息香酸亜鉛、3,5-ジ-tert-ブチル-2-メトキシ安息香酸亜鉛、3,5-ジ-tert-ブチル-2-エトキシ安息香酸亜鉛、3,5-ジ

4

イソプロピル-2-プロポキシ安息香酸亜鉛、3-メチル-5-tert-ブチル-2-メトキシ安息香酸亜鉛、3,5-ジベンジル-2-メトキシ安息香酸亜鉛、3,5-ジ-α-メチルベンジル-2-メトキシ安息香酸亜鉛、3,5-ジメチル-2-ベンジロキシ安息香酸亜鉛、3,5-ジ-tert-アミル-2-ブチロキシ安息香酸亜鉛、3-メチル-5-フェニル-2-メトキシ安息香酸亜鉛、2,3-ジメトキシ安息香酸亜鉛、2,5-ジメトキシ安息香酸亜鉛、5-メトキシ-2-エトキシ安息香酸亜鉛、5-アセチル-2-メトキシ安息香酸亜鉛、4-ジエチルアミノ-2-エトキシ安息香酸亜鉛、5-ジブチルアミノ-2-ブトキシ安息香酸亜鉛、5-ニトロ-2-メトキシ安息香酸亜鉛、4-クロロ-2-エトキシ安息香酸亜鉛等である。

【0016】これらの安息香酸亜鉛化合物の一般的製法は以下の通りである。すなわち下記一般式

【0017】



【0018】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>は前記一般式(1)で定義した通りである。)で表わされる安息香酸誘導体を水および(または)水溶性有機溶剤に加え、苛性ソーダ、苛性カリ等のアルカリ塩を加えて溶解する。次いでこの溶液を室温ないし約80℃で数時間反応させたのち放冷することによって白色の結晶を析出させる。この結晶を濾別し、水洗し、乾燥することによって一般式(1)で表わされる本発明の安息香酸亜鉛化合物を得ることができる。

【0019】又、本発明のトナーには、その他の添加剤として、感光体・キャリアの保護、トナーの流動性向上、熱特性・電気特性・物理特性の調整、抵抗調整、軟化点調整、定着性向上等を目的として、疎水性シリカ、金属石ケン、フッ素系界面活性剤フタル酸ジオクチル、ワックス、酸化スズ、導電性酸化亜鉛等を必要により添加することができる。

【0020】二成分現像剤に本発明のトナーを用いた場合、キャリアとしては、微小なガラスビーズ、鉄粉、フェライト粉、磁性粒子を分散した樹脂粒子のバインダ型キャリアや、表面をポリエステル系樹脂、フッ素系樹脂、アクリル系樹脂、シリコン系樹脂等で被覆した樹脂コートキャリア等が用いられる。又、本発明の一般式(1)の化合物及びこの化合物を含有するトナーは一部分トナーとして用いても優れた性能を示す。

【0021】

【実施例】以下、本発明の化合物の製造例及びトナーとしての実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。製造例及び実施例中の部は重量部を表す。

5

【0022】製造例1: 3, 5-ジ-tert-ブチル-2-メトキシ安息香酸亜鉛

(化合物 No. 1)

3, 5-ジ-tert-ブチル-2-メトキシ安息香酸5部を水48部に加え、これに9.6%水酸化カリウム1.2部を水2部に溶解した水溶液を滴下した。40~50℃に加熱して溶解後、硫酸亜鉛・七水塩2.7部を水10部に溶解した水溶液を60℃で15分間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で2時間攪拌した。室温まで冷却後、析出した白色結晶を濾過し、水60部に戻し\*

	炭素 (%)
理論値	64.91
実測値	64.73

製造例2: 3, 5-ジ-イソプロピル-2-メトキシ安息香酸亜鉛

(化合物 No. 2)

3, 5-ジ-イソプロピル-2-メトキシ安息香酸5部をメチルアルコール80部に溶解し、これに9.6%水酸化カリウム1.3部を水10部に溶解した水溶液を加えた。60℃に昇温した後、硫酸亜鉛・七水塩3.2部を水10部に溶解した水溶液を15分間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で2時間攪拌した。室温まで冷却\*

	炭素 (%)
理論値	62.74
実測値	62.53

製造例3: 3, 5-ジ-tert-ブチル-2-エトキシ安息香酸亜鉛

(化合物 No. 3)

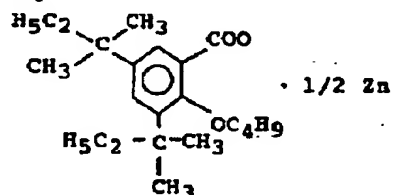
3, 5-ジ-tert-ブチル-2-エトキシ安息香酸5部をメチルアルコール80部に溶解し、これに9.6%水酸化カリウム1.1部を水10部に溶解した水溶液を加えた。60℃に昇温した後、硫酸亜鉛・七水塩2.6部を水10部に溶解した水溶液を15分間かけて滴下した。滴下終了後、同温度で2時間攪拌した。室温まで冷★

	炭素 (%)
理論値	65.85
実測値	65.57

以下同様にして次に示す化合物を製造した。

【0031】製造例4: (化合物 No. 4)

【0032】



【0033】製造例5: (化合物 No. 5)

【0034】

6

て分散洗浄を行ない再び濾過した。乾燥して3.8部の白色結晶を得た。融点は263-265℃であった。

【0023】この亜鉛塩化合物の赤外光吸収スペクトルを測定したところ、原料の1680cm<sup>-1</sup>におけるカルボニル基の伸縮振動に基づく吸収が消失しており、亜鉛塩になっていることを確認した。(測定機器; 日本分光工業(株)製赤外分光光度計IR-700型, 測定法; KBr錠剤法)

元素分析の結果は以下の通りであった。

【0024】

水素 (%)	亜鉛 (%)
7.83	11.04
7.99	11.51

※後、析出した白色結晶を濾過し、水60部に戻して分散洗浄を行ない、再び濾過した。乾燥して4.8部の白色結晶を得た。融点は104-107℃であった。

【0025】この亜鉛塩化合物の赤外光吸収スペクトルを製造例1と同様にして測定したところ、原料の1690cm<sup>-1</sup>におけるカルボニル基の伸縮振動に基づく吸収が消失しており、亜鉛塩になっていることを確認した。

【0026】元素分析の結果は以下の通りであった。

【0027】

水素 (%)	亜鉛 (%)
7.15	12.20
7.36	12.61

★却後、析出した白色結晶を濾過し、水60部に戻して分散洗浄を行ない、再び濾過した。乾燥して3.9部の白色結晶を得た。融点は178-180℃であった。

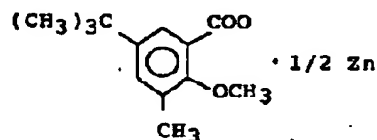
【0028】この亜鉛塩化合物の赤外光吸収スペクトルを製造例1と同様にして測定したところ、原料の1690cm<sup>-1</sup>におけるカルボニル基の伸縮振動に基づく吸収が消失しており、亜鉛塩になっていることを確認した。

【0029】元素分析の結果は以下の通りであった。

【0030】

水素 (%)	亜鉛 (%)
8.13	10.54
8.29	10.87

40

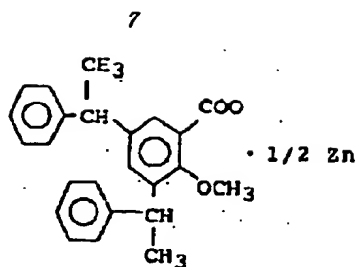


【0035】製造例6: (化合物 No. 6)

【0036】

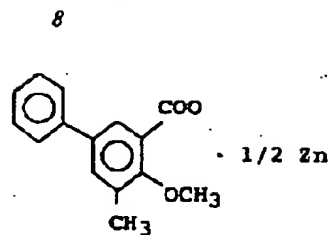
(5)

特開平4-211691



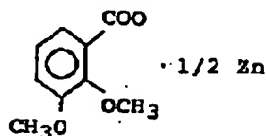
【0037】製造例7：(化合物 No. 7)

\* 【0038】



【0039】製造例8：(化合物 No. 8)

\* 【0040】

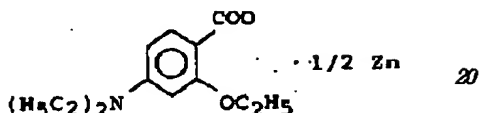


【0041】製造例9：(化合物 No. 9)

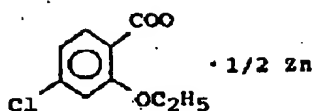
【0042】

※ 【0043】製造例10：(化合物 No. 10)

【0044】



※



## 【0045】実施例1

3, 5-ジ-tert-ブチル-2-メトキシ安息香酸亜鉛(化合物 No. 1) 1部、カーボンブラック5部、スチレン-エチルヘキシルメタクリレート共重合体94部を加熱混合装置により混練し、冷却後、ハンマーミルで粗粉砕した。ジェットミルで微粉砕したのち分級して10~12 $\mu$ mの黒色トナーを得た。このトナーを鉄粉キャリアと4対100の重量比で混合し、振盪したところトナーは負に帯電し、ブローオフ粉体帯電量測定装置で測定したところ帯電量は-35 $\mu$ c/gであった。本トナーを使用し、改造市販複写機で画像を出したところ、初期及び1万枚コピー後でも鮮明な画質の像を得ることができた。

## 【0046】実施例2

3, 5-ジ-イソプロピル-2-メトキシ安息香酸亜鉛(化合物 No. 2) 1部、カーボンブラック5部、スチレン-エチルヘキシルメタクリレート共重合体94部を加熱混合装置により混練し、冷却後、ハンマーミルで粗粉砕した。ジェットミルで微粉砕したのち分級して10~12 $\mu$ mの黒色トナーを得た。このトナーを鉄粉キャリアと4対100の重量比で混合し、振盪したところトナ

30 ーは負に帯電し、ブローオフ粉体帯電量測定装置で測定したところ帯電量は-30 $\mu$ c/gであった。本トナーを使用し、改造市販複写機で画像を出したところ、初期及び1万枚コピー後でも鮮明な画質の像を得ることができた。

## 【0047】実施例3

3, 5-ジ-tert-ブチル-2-メトキシ安息香酸亜鉛(化合物 No. 1) 1部、銅フタロシアニン系油溶性染料であるスピロン(登録商標)Rブルー2BNH5部、スチレン-ブチルメタクリレート共重合体94部を加熱混合装置により混練し、冷却後、ハンマーミルで粗粉砕した。ジェットミルで微粉砕したのち分級して10~12 $\mu$ mの青色トナーを得た。このトナーを鉄粉キャリアと4対100の重量比で混合し、振盪したところトナーは負に帯電し、ブローオフ粉体帯電量測定装置で測定したところ帯電量は-37 $\mu$ c/gであった。本トナーを使用し、改造市販複写機で画像を出したところ、初期及び1万枚コピー後でも鮮明な画質の像を得ることができた。

## 【0048】実施例4

30 3, 5-ジ-tert-ブチル-2-エトキシ安息香酸

亜鉛（化合物 No. 3）1部、カーボンブラック5部、スチレン-エチルヘキシルメタクリレート共重合体94部を加熱混合装置により混練し、冷却後、ハンマーミルで粗粉碎した。ジェットミルで微粉碎したのち分級して10～12 $\mu$ mの黒色トナーを得た。このトナーをシリコン系樹脂コーティングキャリアと4対100の重量比で混合し、振盪したところトナーは負に帯電し、ブローオフ粉体帯電量測定装置で測定したところ帯電量は-18 $\mu$ c/gであった。本トナーを使用し、改造市販複写\*

表 1

実施例	化合物 No.	トナーの帯電量 ( $-\mu$ c/g)	画 像 性	
			初 期	1万枚後
5	3	32	鮮 明	鮮 明
6	4	28	"	"
7	5	33	"	"
8	6	35	"	"
9	7	26	"	"
10	8	30	"	"
11	9	22	"	"
12	10	38	"	"

【0051】

【発明の効果】本発明の安息香酸亜鉛塩化合物は無色で安定性の高い化合物であり、電子写真用トナーのバインダー樹脂との分散性が良好でトナーに良好な帯電特性を付与することができるため、電子写真用トナーの電荷制

御剤として特に有用である。

【0052】本発明の上記化合物を電荷制御剤として含有せしめた電子写真用トナーは、高画質の画像を常に安定して与えることができる。

30

フロントページの続き

(72)発明者 杉山 源平

東京都北区神谷三丁目7番6号 保土谷化学工業株式会社中央研究所東京分室内